

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-132668

(43)Date of publication of application : 28.05.1993

(51)Int.CI.

C09K 11/00
C09K 11/80

(21)Application number : 04-122940

(71)Applicant : KASEI OPTONIX CO LTD

(22)Date of filing : 17.04.1992

(72)Inventor : YAGUCHI MASANORI

(54) FORMATION OF HIGHLY LIGHT-TRANSMITTING FLUORESCENT MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject fluorescent membrane having a high brightness ratio in a short time by hydrolyzing a metal alkoxide, organic acid, metal compound, etc., containing the matrix constituent element of a fluorescent material and the activator constituent element of the fluorescent material, respectively, gelling the formed sol and subsequently calcining the formed gel film. **CONSTITUTION:** A metal alkoxide, organic acid metal compound or metal salt containing each element in the matrix constituent elements of a fluorescent material (e.g. a lanthanoid metal) and each element in the activator constituent elements of the fluorescent material (e.g. aluminum), respectively, is hydrolyzed to produce a sol (e.g. a composite lanthanoid aluminum sol) containing elements required for constituting the fluorescent material. The sol is charged to a container having a desired shape and subsequently gelled to form a membrane, which is calcined at a low temperature of 300–1300° C for a short time to obtain the objective highly light-transmitting fluorescent membrane having a high brightness ratio.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.04.1992

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 1920873

[Date of registration] 07.04.1995

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 08.06.2002

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-132668

(43)公開日 平成5年(1993)5月28日

(51)Int.Cl.³
C 0 9 K 11/00
11/80

識別記号 庁内整理番号
A 6917-4H
C P M 6917-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 有 発明の数1(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-122940
(62)分割の表示 特願昭58-11725の分割
(22)出願日 昭和58年(1983)1月27日

(71)出願人 390019976
化成オプトニクス株式会社
東京都港区芝大門2丁目12番7号
(72)発明者 矢口 正規
神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプ
トニクス株式会社小田原工場内
(74)代理人 弁理士 山下 積平

(54)【発明の名称】 高透光性蛍光膜の形成方法

(57)【要約】

【構成】 (i)ランタノイド系金属のアルコキシドを加水分解することによって得られたランタノイドゾルと、アルミニウムのアルコキシドを加水分解することによって得られたアルミニウムゾルとの混合物、(ii)ランタノイド系金属のアルコキシドとアルミニウムのアルコキシドとの混合物を加水分解することによって得られたゾル、及び(iii)ランタノイド系金属とアルミニウムとの複合物のアルコキシドを加水分解することによって得られた複合ランタノイドアルミニウムゾル、の少なくとも1つのゾルをゲル化させた後、300°C乃至1300°Cの温度で焼成することからなるランタノイド系アルミニ酸塩蛍光体の製造方法。

【効果】 低い温度で短かい時間での焼成によりランタノイドアルミニ酸塩蛍光体が得られ、製品は高輝度比を有する。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 萤光体の母体構成元素の各元素および螢光体の付活剤構成元素中の各元素をそれぞれ含有する金属アルコキシド、有機酸金属化合物または金属塩を加水分解することにより、前記螢光体構成に必要な各元素を含有するゾルを得、次いで該ゾルを、得たい形状の器に入れてゲル化し膜を形成した後、300°C～1300°Cで焼成する事を特徴とする高透光性螢光膜の形成方法。

【請求項2】 上記焼成の温度が500°C～1300°Cの範囲にある事を特徴とする請求項1記載の高透光性螢光膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高透光性螢光膜を形成する方法に関する。更に詳しくは、螢光体構成成分によるゾルをゲル化することにより高透光性螢光膜を形成する方法に関する。本明細書に於いて「高透光性螢光膜」とは、上記螢光膜中に空隙の極めて少ない螢光膜であり、透明もしくは乱反射の極めて少ない、高い透光性を有する螢光膜（板状体も含む）の事である。

【0002】

【従来の技術】螢光体は、ほとんどの場合、数μmないし数十μmの大きさの微粒子が集まってできた螢光膜の形で利用される。螢光膜がこの程度の大きさの微粒子から成り立っているために、つぎのような問題が生ずる場合がある。すなわち、ある螢光体の粒子から螢光が発生されても、その光は、螢光面の外へ出るまでにほかの螢光体の粒子に何度もあたり、その表面で不規則な反射を受けてから螢光面外へ出て行く。そこで、陰極線管の螢光面の場合には、内側の面からでる螢光を外側から見るために、この不規則な反射の影響が強くでる。この結果、像に“カブリ”が生じてコントラストを悪くし、輝度の低下の原因ともなる。

【0003】したがって、微粒子で構成されず、粒子間に空隙の無い螢光膜もしくはそれに近い螢光膜をつくることが出来れば、輝度も向上し、コントラスト、鮮銳度も格段に改善される。

【0004】従来、このような高透光性傾向膜を得るために次のような方法があった。

【0005】1つには、真空蒸着方法である。これは通常の螢光体粉末を蒸気源に入れ、 5×10^{-5} mmHg以上の真空中で被蒸着板上に蒸着するものである。ここでは蒸着を途中でやめると原料の螢光体と、できた螢光膜とで組成が違ってくるので、全部蒸着させが必要である。また原料中の蒸発しやすい成分が先に蒸発してしまい、原料の全部が蒸着したとしても、螢光体によりかなり組成の異なった螢光面ができやすい。

【0006】この様にしてできた高透光性螢光膜は、このままでは螢光をほとんど示さない。これは、螢光体の母体中に付活剤が完全には入り込んでいない事、母体の

多くが無定形の状態にあって結晶状態ではない事、によると言われている。そこで、この蒸着膜を適当に加熱すれば、母体の結晶化および付活剤の母体中への拡散が行なわれ、発光するようになる。

【0007】この方法が一番適している螢光体は自己付活型の螢光体である。熱処理の時間、温度は非常にきびしい条件で管理する必要があり、实际上かなり困難を伴う。そこで考えられた方法は、あらかじめ被蒸着板を加熱しておいて蒸着を行なうものである。この方法によれば、蒸着時間を短縮させ、処理温度を低下させることができる。

【0008】もう1つの高透光性螢光膜作製方法は、気相反応法（ケミカルベーパーデポジション）によるものである。これは、気相反応により生じた螢光体を基板上に付着させるものである。この方法は硫化亜鉛系螢光体に使用できる。具体的には、真空系へ接続した容器内部に硫化水素を1～2 mmHgの圧で注入する。容器内部に保持されている基板は、あらかじめ500～600°Cに加熱されている。この容器内に金属亜鉛と塩化マンガンの混合物少量を落下させる。これが硫化水素と反応し、生じたZnS:Mnが基板に付着する。

【0009】しかし、上記の気相反応方法では、製作可能な螢光体の種類が限定される。そこでゾルゲル法が提案された。ここで「ゾルゲル法」とは、出発原料として目的とする螢光体化合物の金属アルコキシド、金属アセテートなどの有機酸金属化合物もしくは金属塩を加水分解することによりゾルを形成し、このゾルをゲル化する方法である。

【0010】以下、出発原料が金属アルコキシドであり、螢光体がランタノイド系金属とアルミニウムとからなる複合金属酸塩螢光体（以下ランタノイド系アルミニン酸塩螢光体という）を例としてゾルゲル法を説明する。ランタノイド系アルミニン酸塩螢光体は、従来、母体となる、ランタノイド系金属の酸化物と酸化アルミニウムと、付活剤となるランタノイド系金属の酸化物とを充分混合し、必要に応じて融剤等を添加し、1500°C乃至2000°C、更にはそれ以上の高温で10数時間もの長時間焼成する事によって得ていた。

【0011】

【0011】【発明が解決しようとする課題】しかしながらこの様な従来法によると、得られるランタノイド系アルミニン酸塩螢光体は粉末かあるいは形状の一定しない螢光体となる。従って希望する高透光性螢光膜にするには蒸着などの方法によらなくてはならない。また、従来法では焼成する温度が高くしかも長時間焼成する必要があるため容易には製造出来ず、この点が産業上大きな問題であった。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述の蒸着方法、気相反応法とは根本的に異なり、ゾルゲル法を用い

て高透光性蛍光膜を作製するものである。この方法は、従来方法と比較して格段に安価な高透光性蛍光膜を提供するものであり、その工業上の利点は計り知れない。

【0013】本発明者は、上記の如き従来技術の問題点を解決すべく、より低温で且つ高透光性を示し、所望の形状・粒度のラントノイド系アルミニウム酸塩蛍光膜を得るために種々研究を重ねた結果、目的とするラントノイド系アルミニウム酸塩蛍光膜を構成する金属成分のアルコキシドを加水分解することによって得たゾルをゲル化する場合には、その後の焼成は低い温度で且つ短時間に容易に行なうことができ、また高透光性を示し所望の形状・粒度のラントノイド系アルミニウム酸塩高透光性蛍光体が得られることを見出した。

【0014】即ち、本発明のラントノイド系アルミニウム酸塩蛍光体の製造方法は、(i)ラントノイド系金属のアルコキシドを加水分解することによって得られたラントノイドゾル(母体と付活剤の2種類)とアルミニウムのアルコキシドを加水分解することによって得られたアルミニウムゾルとの混合物、(ii)ラントノイド系金属のアルコキシド(母体と付活剤の2種類)とアルミニウムのアルコキシドとの混合物を加水分解することによって得られたゾル、及び(iii)ラントノイド系金属とアルミニウムとの複合物のアルコキシドを加水分解することによって得られた複合ラントノイドアルミニウムゾルのうち少なくとも1つのゾルをゲル化させた後、300°C乃至1300°Cの温度で焼成することを特徴とするものである。

【0015】尚、ラントノイドとは、原子番号57のラジウムから原子番号71のルテチウムに至る15個の希土類元素であるLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu、及び原子番号39のYを総称するものである。

【0016】上記ゾル混合物(i)は、たとえば次の様にして得られる：無水ハロゲン化ラントノイドとアルカリ金属アルコキシドとをアルコール中で反応させた後、溶媒をベンゼンで置換し、生成したアルカリ金属ハライドを沈殿させ濾過して取り除き、ラントノイドアルコキシドのベンゼン溶液を得る。次にこの溶液に水を加え加水分解することにより、ラントノイド水酸化物のゾルであるラントノイドゾルを得る。一方、例えばアルミニウムアルコキシド1モルに対して100モルの水を加え、75°Cで加水分解し、更に上記アルミニウムアルコキシド1モルに対して0.1モルの塩酸を加え95°Cで解離することによってアルミニウムゾルを得る。上記ラントノイドゾルと上記アルミニウムゾルとを混合することによりゾル混合物(i)が得られる。

【0017】上記ゾル(ii)はたとえば次の様にして得られる：ラントノイドアルコキシドとアルミニウムアルコキシドとを目的とするラントノイドアルミニウム酸塩蛍光体の組成比になるように量比を調整し、ベンゼンに溶解す

る。次に、この溶液を4時間還流した後、水を加え加水分解することによりゾル(ii)が得られる。

【0018】上記複合ゾル(iii)はたとえば次の様にして得られる：アルカリ金属を窒素気流中で過剰のアルコールと反応させアルカリ金属アルコラートを合成し、これにアルカリ金属と等モルのアルミニウムアルコキシドを加え、約2時間還流しアルカリ金属アルミニウムアルコキシドを合成する。これをラントノイドハライドアルコール溶液に加え、4時間還流し反応させた後、溶媒をベンゼンで置換し、生成したアルカリ金属ハライドを沈殿させ濾過して取り除き、ラントノイドアルミニウムアルコキシドのベンゼン溶液を得る。次にこの溶液に水を加え加水分解することにより複合ラントノイドアルミニウムゾル(iii)を得る。この場合、目的とする組成のラントノイドアルミニウム酸塩蛍光体の形成を容易にするために、加水分解前にラントノイドアルミニウムアルコキシドに対し少量のラントノイドアルコキシド又はアルミニウムアルコキシドを添加することもできる。

【0019】尚、以上のゾル調製において用いられるハライドのハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素に何れでも良いが特に反応安定性の点から塩素が最適である。また、使用されるアルコールは、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソブロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、s-ブチルアルコール、アミルアルコール、イソアミルアルコールなどの1価アルコールであるが、特にイソブロピルアルコールが着色等の問題を生ぜず好ましい。

【0020】本発明方法における上記(i)(ii)及び/又は(iii)のゾルのゲル化は、水分を除去する等の方法で行なわれる。このゲル化により透明の薄膜や厚膜を形成するには、上記ゾルをポリスチレン、ポリプロピレン又はテフロンなどの表面エネルギーの小さな容器中に入れて乾燥させると良い。石英基板などの上にコートする方法も良い。

【0021】また、ゲル化により球状の粉末を得るには、界面活性剤を添加した非水溶媒中で上記ゾルを攪拌することによりゾル溶媒との界面張力の差を利用して球状ゾルとした後水を除去しゲル化する。尚、この時の攪拌速度を調節することにより直径が数μm乃至約1mm程度の球状ゲル物質が得られる。本発明方法においては、以上の如くにして成形されたゲル物質を300°C乃至1300°Cの温度で短時間焼成することにより、目的とするラントノイドアルミニウム酸塩蛍光体から成る高透光性蛍光膜が得られる。なお、得られた蛍光膜は従来法により得られたそれと発光スペクトルは全く同様であった。

【0022】以上出発原料を金属アルコキシドを用いて説明したが本方法以外に、有機酸と金属ハライドの反応物である有機金属酸の加水分解、金属ハライドの加水分

解による方法でも同様に高透光性蛍光膜とすることができる。

【0023】本発明で作成可能な蛍光体としては、たとえば、Pナンバーで示される様なカラーT-V用蛍光体、白黒T-V用蛍光体、及び各種電子管用蛍光体、低速電子管用蛍光体、電場発光用蛍光体、光電導体、ランプ用蛍光体、赤外応用蛍光体、蓄光用蛍光体、放射線用蛍光体などがあるが、これらの他の公知の蛍光体も作成可能である。

【0024】特に酸化物蛍光体は作製しやすい。

【0025】本発明で得られた蛍光体の透明度は透過率として測定した。

【0026】透過率の測定には、30m/m角で厚さ1m/mの石英ガラス上に、従来法による平均粒度6μmのランタノイドアルミニン酸塩蛍光体を厚さ100μmに沈降塗布でコートした。本発明に於ける透明蛍光体は、ランタノイドアルミニン酸塩ゾルを前述の石英ガラス上にコートして自然乾燥して、100μmの平滑なゲル体を得た。これを1000°Cで1時間焼成し、アルミニン酸塩蛍光体とした。

【0027】ここで得られた測定試料を水平に光学台上に配置し、100m/mの距離をおいてタングステンランプ光源より光を照射し、測定試料を通過後、試料より10m/m離したホトセルにて受光し、蛍光体を塗布していない1m/m厚の石英ガラスに対する透過率を測定した。その結果、従来法による蛍光体膜の透過率は5～10%の範囲であったが、本発明による高透光性蛍光膜は30～90%の範囲であった。

【0028】本発明の応用分野としては、従来から蛍光膜が使用されている所はいずれも問題なく使用可能である。更に高精細度管への応用が考えられる。これは、ベネトレーション型陰極線管の場合であり、現在は粒子状の蛍光体をブラウン管内部にコートしている。本発明の高透光性蛍光膜の応用は次のように行なう。B、G、Rの三色をそれぞれ三層コートし、その三層の間に高透光性絶縁物（たとえばゾルゲル法で得られる高透光性A1O_{1.5}SiO₂膜）を挿入する。このようにすれば従来にまして高輝度かつ解像度の良いベネトレーション型陰極線管が得られる。

【0029】以下に実施例について説明する。

【0030】

【実施例】

【実施例1】高純度酸化イットリウムと塩化アンモニウムを混合し、350°Cの温度で1時間反応させた後、反応生成物の無水塩化イットリウムをエタノールで抽出し、更に溶媒のエタノールをイソプロピルアルコールで置換した。また金属ナトリウムをイソプロピルアルコールとベンゼンとの混合溶液に入れ、82°Cで還流することによって得たアルコラートを、上記無水塩化イットリウム溶液と混合し、更に82°Cで還流した後、溶媒をベ

ンゼンで置換し、濾過により塩化ナトリウムを除去してイットリウムイソプロポキシドのベンゼン溶液を得た。この溶液に水を加えて加水分解しイットリウムゾルを得た。

【0031】同様にしてセリウムのゾルを得た。

【0032】次に、アルミニウムアルコキシド1モルに対して100モルの水を加え、75°Cで加水分解し、更にこのアルミニウムアルコキシド1モルに対して0.1モルの塩酸を加え95°Cで解膠することによってアルミニウムゾルを得た。

【0033】以上得られたイットリウムゾルとアルミニウムゾルとをそれぞれモル比で(イ)1:1、(ロ)3:5及び(ハ)1:2で混合し、更にセリウムゾルを混合物1モルに対して2.5×10⁻³モル混合し、テフロン溶器に入れ、室温乾燥して透明なゲル状の成形体膜を得た。次にこれを1000°Cで2時間焼成してそれぞれ(イ)YA1O_{1.5}:Ce+Y₃A1_{1.5}O₁₁:Ce(ロ)Y₂A1_{1.5}O₁₁:Ce及び(ハ)Y₂A1_{1.5}O₁₁:Ceで組成式が示されるセリウムアルミニン酸イットリウム蛍光体から成る高透光性蛍光膜が得られた。この事はX線回折により同定された。

【0034】【実施例2】イットリウムイソプロポキシドとアルミニウムイソプロポキシドとセリウムイソプロポキシドとをモル比で3:5:5×10⁻³の割合でベンゼン溶液中で混合し、82°Cの温度で4時間還流した後、充分水を加えて加水分解しイットリウムゾルとアルミニウムゾルとセリウムゾルとの混合物を得た。

【0035】これを実施例1と同様にしてゲル化し焼成したところ組成式がY₂A1_{1.5}O₁₁:Ceで示されるセリウム付活アルミニン酸イットリウム蛍光体からなる高透光性蛍光膜が得られた。この事はX線回折により同定された。

【0036】【実施例3】金属カリウムを窒素気流中で過剰のイソプロピルアルコールと反応させカリウムイソプロポキシド[i-C₃H₇OK]を合成し、これに上記金属カリウムと等モルのアルミニウムイソプロポキシドを加え2時間還流してカリウムアルミニウムイソプロポキシド[KAl(i-OC₃H₇)₄]を合成した。これを塩化イットリウムイソプロピルアルコール溶液及び塩化セリウムイソプロピルアルコール溶液に加え4時間還流し、イットリウム・セリウム・アルミニウムイソプロポキシド{Y·Ce[A1(i-OC₃H₇)₄]₂}を合成した。反応副生成物のKC₁は溶媒をベンゼンに置換した後濾別した。得られたアルコキシドに過剰の蒸留水を添加し還流により複合イットリウムアルミニウムゾルを得た。

【0037】これを実施例1と同様にしてゲル化により成形し、1000°Cで焼成することにより組成式がY₂A1_{1.5}O₁₁:Ceのセリウム付活アルミニン酸イットリウム蛍光体からなる高透光性蛍光膜を得た。この事はX線

回折で同定された。

【0038】[実施例4] 実施例1において出発原料の高純度酸化イットリウムのかわりに高純度酸化ガドリニウムを用いて、以下同様の方法によりガドリニウムゾルを得た。

【0039】このガドリニウムゾルとアルミニウムゾルとセリウムゾルとをモル比で $3:5:5 \times 10^{-3}$ に混合し、ゾル化により成形し、更に焼成したところ、組成比が $Gd_3Al_5O_{12}:Ce$ で示されるセリウム付活アルミニ酸ガドリニウム蛍光体から成る高透光性蛍光膜が得られた。この事はX線回折で同定された。

【0040】[実施例5] 実施例3におけると類似の方法で得られたイットリウムアルミニウムセリウムイソブロボキシド $\{Y \cdot Ce [Al(i-O(C_2H_5)_3)_3]\}$ にその1モルに対し0.4モルのアルミニウムイソブロボキシド $[Al(i-O(C_2H_5)_3)]$ を加え4時間還流することにより充分混合した後、加水分解し、ゾルを得た。

【0041】このゾルをゲル化した後 $1000^{\circ}C$ で2時間焼成すると組成式が $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ で示されるセリウム付活アルミニ酸イットリウム蛍光体から成る高透光性蛍光膜が得られた。この事はX線回折で同定された。

【0042】[実施例6] 実施例3におけると類似の方法で得られたイットリウムアルミニウムセリウムイソブロボキシド $\{Y \cdot Ce [Al(i-O(C_2H_5)_3)_3]\}$ にその1モルに対し0.2モルのイットリウムイソブロボキシド $[Y(i-O(C_2H_5)_3)_3]$ を加え、18時間還流することにより充分混合した後、加水分解し、ゾルを得た。

【0043】このゾルをゲル化した後 $1000^{\circ}C$ で2時間焼成すると、組成式が $YAl_5O_8:Ce$ (六方晶)で示されるセリウム付活アルミニ酸イットリウム蛍光体から成る高透光性蛍光膜が得られた。また上記ゲルを $1200^{\circ}C$ で2時間焼成すると組成式が $YAl_5O_8:Ce$ (斜方晶、ペロブスカイト型)で示されるセリウム付活アルミニ酸イットリウム蛍光体から成る高透光性蛍光膜

が得られた。これらの事はX線回折で同定された。

【0044】[実施例7] 実施例1同様にして、ユウロビウムゾルを得た。このユウロビウムゾルを実施例1で得られたイットリウムゾルとモル比で $1:5 \times 10^{-3}$ で混合し、ゲル化した後、 $1100^{\circ}C$ で2時間焼成すると組成式が $Y_2O_3:Eu$ で示される赤に発光する蛍光体から成る高透光性蛍光膜が得られた。

【0045】[実施例8] 実施例1と同様にしてシリカゲル、テルビウムゾル、ユウロビウムゾルを得た。以上10得られた各種ゾルと実施例1で得られたイットリウムゾル、セリウムゾルを次の示成式になるように混合した。

$Y_2SiO_5:Eu$ 、 $Y_2SiO_5:Tb$ 、 $Y_2SiO_5:Ce$ (但し Eu 、 Tb 、 Ce は 5×10^{-3} モル)これらのゾルをゲル化後 $1200^{\circ}C$ で2時間焼成すると上記示成式で示される蛍光体が得られた。これはそれぞれ赤・緑・青を示した。

【0046】[実施例9] 実施例7に於けるイットリウムゾルをゲル化して $8\mu m$ の球状酸化イットリウムを得た。この表面にユウロビウムゾル、テルビウムゾル、セリウムゾルを厚さ $0.5\mu m$ になる様にコートし、ゲル化後 $1000^{\circ}C$ で焼成した。焼成によりユウロビウム、テルビウム、セリウムはそれぞれイットリウム中に拡散し、高透光性の蛍光体粒子となった。これはX線回折により同定した。

【0047】

【発明の効果】以上のように本発明方法によれば、従来法に比べてより低い温度で且つより短かい時間での焼成によりランタノイドアルミニ酸塩蛍光体が得られ、エネルギー消費量は少ない。更に本発明方法によれば、成形物を得ようとする場合には、所望の形状のものが直ちに得られ、また粒状物を得ようとする場合には粒度コントロールが容易であるので所望の粒度のものが得られるという大きな利点がある。更に他の利点は、従来粉末品に比べて高輝度比が得されることにある。すなわち本発明によれば、従来の方法で得られたものと比較して、10~20%の輝度比向上が得られる。